

Japanese Patent Office (JP)

(11) Publication Number
62-163731

5

(12) THE LAID-OPEN PATENT GAZETTE (A)

10 (51) Int. Cl. Identification Office File (43) Publication date 20th July 1987
B 01 D 53/36 Code 101 Number 2-8516-4D

Request for Examination Not received

15

Number of Claims 1

(Total 4 pages)

20 (54) Title of the invention A method for removing nitrogen
oxides from an exhaust gas

(21) Application number 61-4336 (4336-1986)

(22) Application date 14th January 1986

25

(72) Inventors

Yoshiaki Obayashi
c/o Mitsubishi Heavy Industries
Hiroshima R & D Centre
4-6-22 Kannon-Shinmachi
Nishi-ku
Hiroshima-shi

30

Toru Seto
c/o Mitsubishi Heavy Industries
Hiroshima R & D Centre
4-6-22 Kannon-Shinmachi
Nishi-ku
Hiroshima-shi

35

40

Shigeaki Mitsuoka
c/o Mitsubishi Heavy Industries
Hiroshima R & D Centre
4-6-22 Kannon-Shinmachi
Nishi-ku
Hiroshima-shi

45

Kozo Iida
c/o Mitsubishi Heavy Industries
Hiroshima R & D Centre
4-6-22 Kannon-Shinmachi
Nishi-ku
Hiroshima-shi

50

(71) Applicant

Mitsubishi Heavy Industries Ltd
2-5-1 Marunouchi
Chiyoda-ku
Tokyo

55

(74) Sub-representative

Akira Uchida, Patent Attorney
(plus 2 others)

60

Specification

1. Title of the Invention

- 5 A method for removing nitrogen oxides from an exhaust gas

2. Scope of Claim

- 10 A method for removing nitrogen oxides from an exhaust gas, said method being characterized in that an oxygen-containing hydrocarbon is added to the exhaust gas and at least part of the nitrogen dioxide in the exhaust gas reduced to nitrogen monoxide (NO), after which
15 contact is effected with a catalyst and the nitrogen oxides decomposed into nitrogen and water by means of ammonia.

3. Detailed Description of the Invention

20

(Industrial Field of Application)

- The present invention relates to a method for eliminating the nitrogen oxides in an exhaust gas so as
25 to render them harmless.

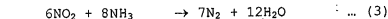
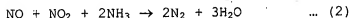
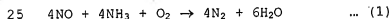
(Prior Art)

- Known methods for rendering harmless the nitrogen
30 oxides (just referred to as NOx below) present in the exhaust gases from oil- and coal-fired boilers, the combustion furnaces installed in various types of chemical equipment, steel-making plant, and internal combustion engines such as diesel engines or turbines
35 include adsorption methods, oxidative adsorption methods, solidification and trapping methods, and catalytic reduction methods, etc. Amongst these, the catalytic reduction methods, which do not require a

post-treatment, are outstanding both economically and technically.

Of the catalytic reduction methods, the selective
5 catalytic reduction methods which are not affected by the presence or absence of oxygen in the exhaust gas both simplify the denitrating process and are technically excellent. In one known such method ammonia is added and catalytic reduction carried out,
10 so that the NOx in the exhaust gas is decomposed into harmless nitrogen and water.

The NOx which is the subject of removal in the present invention is the combined amount of NO and NO₂, and the
15 present inventors have carried out a detailed study of the reaction between NO and NO₂ over a titanium oxide catalyst, and the reactions between NH₃ and gaseous mixtures of NO and NO₂, or between NH₃ and NO₂, as a result of which they have found that the reduction
20 reaction of the NOx by the NH₃ in the selective catalytic reduction method in which NH₃ serves as a reducing agent proceeds by the following equations (1) to (3).



However, while the efficiency of the NOx removal represented by equation (2) is slightly raised when compared to that in equation (1) in the case where the NO/NO₂ mole ratio in the mixed gas is ≥ 1.0 , in the case
35 where the NO/NO₂ mole ratio is < 1.0 there is a gradual lowering in efficiency as the NO/NO₂ ratio becomes smaller, and for NO₂ alone which is the case shown by equation (3) there is found to be a marked lowering.

Figure 1 shows in the form of a graph the percentage denitration for mixed NO-NO₂ systems.

- 5 Thus, in the prior art there has been the disadvantage that the NO_x removal efficiency is considerably lowered either in the case where the NO/NO₂ mole ratio is below 1.0 or in the case of NO₂ alone.

(Problem to be Solved by the Invention)

- 10 The present invention has been made in order to overcome the disadvantages associated with conventional methods for the elimination of the nitrogen oxides in an exhaust gas, and in particular to try and provide a
15 method for nitrogen oxide removal from an exhaust gas which enables a high level of elimination to be maintained even in cases where the NO/NO₂ mole ratio is less than 1.0.

- 20 (Means for Solving the Problem)

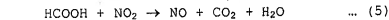
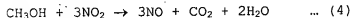
The present invention is a method for removing nitrogen oxides from an exhaust gas, where said method is characterized in that an oxygen-containing hydrocarbon
25 is added to the exhaust gas and at least part of the nitrogen dioxide in the exhaust gas reduced to nitrogen monoxide (NO), after which the nitrogen oxides are decomposed into nitrogen and water by means of ammonia by contact with a catalyst.

- 30 Reference to an oxygen-containing hydrocarbon here denotes methanol, formic acid, formaldehyde or the like.

- 35 Moreover, providing it is a denitration catalyst used for catalytic reduction by means of ammonia, any catalyst can be used irrespective of its type or form.

(Action)

In the first stage of the elimination of the nitrogen oxides based on the present invention, it is thought that a reduction reaction proceeds as follows.



As a result, the nitrogen oxide NO/NO₂ mole ratio in the gas is raised, so that it is the catalytic reduction reactions with ammonia represented by equations (1) and (2) above which proceed primarily, and a high elimination factor is obtained as shown in Figure 1.

(Example 1)

In this example, a comparison is made between the percentage NOx elimination in the case of the reaction between NO₂ and NH₃, and that in the case of the reaction between NH₃ and the gas produced by adding an oxygen-containing hydrocarbon to the NO₂ so that a part of the said NO₂ is reduced to NO.

20 ml of a TiO₂-V₂O₅ catalyst (TiO₂ = 95.0%, V₂O₅ = 5.0%) was packed into a quartz reaction tube of internal diameter 16.5 mm and, with the additive and then the NH₃ injected into the sample gas in that order, the NOx concentrations at the reaction tube inlet and outlet were measured by means of a chemiluminescence analyser under the conditions shown in Table 1, and the percentage NOx elimination determined.

The NO₂, SO₂, O₂, CO₂ and N₂ in Table 1 were supplied from standard cylinders, and the remaining CH₃OH, HCOOH or HCHO was respectively supplied to the reaction tube

by passing a fixed amount of N_2 as a carrier gas into a gas-washing bottle fitted with a glass filter and filled with an aqueous solution of one of these maintained at a specified temperature, so that there was carried over an amount thereof corresponding to the vapour pressure at the particular temperature. The values for the CH_3OH , $HCOOH$ and $HCHO$ in Table 2 are the values calculated from the vapour pressures. The results obtained are shown in Table 2. Comparative results are also included for the case where no additive was employed, and for the case where CO or CH_4 was added.

As will be clear from the experimental results in Table 2, when an oxygen-containing hydrocarbon was added and a reduction treatment carried out beforehand, the NOx removal level was about 90%, whereas when no such reduction treatment was carried out only a very low NOx removal level was obtained. Furthermore, only similar results were obtained in the case where CO or CH_4 was added instead.

Table 1 Experimental Conditions

amount of catalyst		20 ml
gas flow rate		400 Nl/hr
temperature		250°C, 300°C, 350°C
NH_3/NOx ratio		1.00
gas composition	NO_2	97.0 ppm
	NO	3.0 ppm
	O_2	15.0%
	CO_2	10.0%
	H_2O	10.0%
	N_2	balance
additive	CH_3OH	-
	$HCOOH$	-
	$HCHO$	-

Table 2 Experimental Results

Temperature (°C)	Additive (ppm)	NOx Removal (%)
250	-	29.3
300	-	31.0
350	-	33.4
250	CH ₃ OH : 100	88.2
250	HCHO : 100	88.0
250	HCOOH : 71	88.9
300	HCOOH : 70	90.2
350	HCOOH : 72	90.5
250	CO : 100	25.5
300	CO : 100	31.5
250	CH ₄ : 100	28.5

(Example 2)

- 5 In this example, testing was carried out in the same way as in Example 1 using a TiO₂-WO₃-V₂O₅ catalyst (TiO₂ = 89.5%, WO₃ = 10.0%, V₂O₅ = 0.5%) with a reaction gas containing sulphur oxides. The experimental conditions are shown in Table 3 and the results are given in Table 4.

Table 3 Experimental Conditions

amount of catalyst		20 ml
gas flow rate		400 Nl/hr
temperature		250°C, 300°C, 350°C
NH ₃ /NOx ratio		1.00
gas composition	NO ₂	97.0 ppm
	NO	3.0 ppm
	SOx	100 ppm
	O ₂	4.0%
	CO ₂	10.0%
	H ₂ O	10.0%
	N ₂	balance
additive	CH ₃ OH	-
	HCOOH	-
	HCHO	-

Table 4 Experimental Results

Temperature (°C)	Additive (ppm)	NOx Removal (%)
250	-	24.0
300	-	26.3
350	-	27.8
350	CH ₃ OH : 100	89.0
350	HCHO : 100	88.5
250	HCOOH : 70	63.5
300	HCOOH : 70	84.0
350	HCOOH : 70	89.5

(Effects of the Invention)

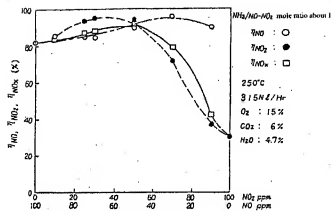
- 5 The present invention has the structure described above and, by means thereof, it is possible to obtain a high percentage elimination of the nitrogen oxides in an exhaust gas in which the greater part of the nitrogen oxide is in the form of nitrogen dioxide, irrespective of whether or not oxides of sulphur are also present.

4. Brief Explanation of the Drawings

- 15 Figure 1 is a graph showing the percentage denitration of mixed NO-NO₂ systems.

Agent Akira Uchida
Agent Ryoichi Hagiwara
20 Agent Atsuo Anzai

Figure 1



⑫ 公開特許公報(A) 昭62-163731

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月20日

B 01 D 53/36

1 0 1

Z-8516-4D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 排ガス中の窒素酸化物の除去方法

⑯ 特 願 昭61-4336

⑰ 出 願 昭61(1986)1月14日

⑱ 発 明 者 尾 林 良 昭 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

⑲ 発 明 者 瀬 戸 徹 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

⑳ 発 明 者 光 岡 薫 明 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

㉑ 発 明 者 飯 田 耕 三 広島市西区観音新町4丁目6番22号 三菱重工業株式会社
広島研究所内

㉒ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉓ 復 代 理 人 弁 理 士 内 田 明 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス中の窒素酸化物の除去方法

2. 特許請求の範囲

排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中に含窒素炭化水素を添加し、排ガス中の二酸化窒素の少なくとも一部を一酸化窒素(NO)に還元した後炭酸と接触させて、窒素酸化物をアンモニアにより塩素と水に分解することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は排ガス中の窒素酸化物を除去して、無害化する方法に関する。

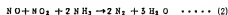
(従来の技術)

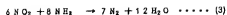
重油や石炭炭パイラ、各種化学装置に付設する燃焼炉、製鉄プラント、ディーゼルエンジンやタービンの如き内燃機関からの排ガス中の窒素酸化物(以下NOxという)の無害化処理方法

としては、吸着法、酸化吸収法、固体化捕集法、接触還元法などが知られている。その中でも後処理不熟の接触還元法が経済的にも技術的にも優れている。

接触還元法においても排ガス中の酸素の有無に影響されない選択的接触還元法が脱硝操作を容易にし技術的に優れている。その1つに、アンモニアを添加し接触還元して排ガス中のNOxを無害な窒素と水に分解する方法も知られている。

本発明の除去対象となるNOxはNOとNO₂の混合であることから、本発明者らは、酸化チタン系触媒上でのNOとNO₂の反応、NOとNO₂の混合ガスとNH₃さらにNO₂とNH₃との反応について詳細な研究を行った結果、NH₃を還元剤とする選択的接触還元法におけるNOxのNH₃による還元反応は下記の(1)~(3)式により進行することがわかった。





しかし、(2)式に示すNOxの除去効率は(1)式に比べ混合ガス中のNO/NO₂モル比が1.0以上では若干上回るものの、NO/NO₂モル比が1.0以下ではNO/NO₂比が小さくなると共に徐々に低下していき、(3)式に示すNO₂単独では著しく低下することが判つた。第1図にNO-NO₂混合系の脱硝率をグラフで示す。

以上の如く、従来技術ではNO/NO₂モル比が1.0以下あるいはNO₂単独の場合にNOx除去効率が著しく低下するという欠点がある。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は従来の、排ガス中の窒素酸化物の除去方法の欠点を解消し、特にNO/NO₂モル比が1.0以下に片寄つた場合においても高い除去率を維持することを可能にした排ガス中の窒素酸化物の除去方法を提供しようとするものである。(問題点を解決するための手段)

本発明は、排ガス中の窒素酸化物を除去する方法において、該排ガス中に含炭素炭化水素を

に高い除去率を得ることができる。

(実施例1)

本実施例ではNO₂とNH₃の反応およびNO₂に含炭素炭化水素を添加し、NO₂の一部をNOに還元したガスとNH₃の反応によるNOx除去率を比較した。

TI O₂-V₂ O₂系触媒(Ti O₂:95.0%, V₂ O₅:5.0%)2.0mlを内径1&5mmの石英製反応管に充填し、添加物、NH₃の流量で試料ガス中に注入し表1に示す試験条件にて、反応管入口および出口のNOx濃度をケミカルミネツセス分析計により測定し、NOx除去率を求めた。

なお表1中NO₂、CO₂、O₂、CO₂、N₂は標準ガスにより供給し、残りのCH₃OH、HCOOHおよびHOHOは、それぞれ所定温度の水飽和を満たしたグラスフィルター付脱気ビンを一定温度に保ち、その中をキャリアガスであるN₂を所定量通気することにより、それぞれのその温度における蒸気圧に相当する分を得て、それを反応管に供給した。表2中におけるCH₃OH、HCOOHおよ

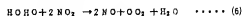
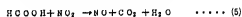
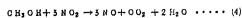
び添加し、排ガス中の二酸化窒素の少なくとも一部を一酸化窒素(NO)に還元した後、触媒と接触させて、窒素酸化物をアンモニアにより窒素と水に分解することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法である。

なお、含炭素炭化水素とはメタノール、ギ酸、ホルムアルデヒド等を指す。

また、触媒はアンモニア還元系脱硝触媒であれば触媒の種類、形状に関係なく使用することができる。

(作用)

本発明による窒素酸化物の除去は、第1段階として、次のような還元反応が進行するものと考えられる。



その結果、ガス中の窒素酸化物のNO/NO₂モル比が向上し、主に前記(1)及び(2)のアンモニア接触還元脱硝反応が進行し、第1図でみるよう

びHOHO値は蒸気圧よりの計算値である。実験結果を表2に示す。なお、添加物を加えない場合及びCO、OH₂を加える場合を比較実験結果として、併記した。

表2の実験結果から明らかなように、含炭素炭化水素を加えて、予じめ還元処理をすると、90%前後のNOx除去率を示すのに対して、還元処理を行わない場合は大変低いNOx除去率しか得られなかった。また、CO、OH₂を添加する場合も無添加と同様の値を示すに過ぎなかった。

表 1 試 験 条 件

触 媒 量	20 ml	
ガ ス 量	400 ml/hr	
温 度	250℃, 300℃, 350℃	
NH_3/NOx 比	1.00	
ガ ス 組 成	NO_2	97.0 ppm
	NO	3.0 ppm
	O_2	15.0%
	CO_2	10.0%
	H_2O	10.0%
	N_2	残
添 加 物	OH_2OH	—
	HOOOH	—
	HCHO	—

表 2 実 験 結 果

温 度 (℃)	添 加 物 (ppm)	NOx 除去率 (%)
250	—	29.5
300	—	31.0
350	—	33.4
250	$\text{OH}_2\text{OH} : 100$	88.2
250	$\text{HCHO} : 100$	88.0
250	$\text{HOOOH} : 71$	88.9
300	$\text{HOOOH} : 70$	90.2
350	$\text{HOOOH} : 72$	90.5
250	$\text{CO} : 100$	25.5
300	$\text{CO} : 100$	31.5
250	$\text{OH}_4 : 100$	28.5

(実施例 2)

本実施例は硫酸酸化物を含有する反応ガスで
 $\text{TiO}_2 - \text{WO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 系触媒 ($\text{TiO}_2 : 89.5\%$, $\text{WO}_3 :$
 10.0% , $\text{V}_2\text{O}_5 : 0.5\%$) を用い、実施例 1 と同様
 に試験した。表 3 に示す条件で試験を行い、結果

を表 4 に示す。

表 3 試 験 条 件

触 媒 量	20 ml	
ガ ス 量	400 NL/hr	
温 度	250℃, 300℃, 350℃	
NH_3/NOx 比	1.00	
ガ ス 組 成	NO_2	97.0 ppm
	NO	3.0 ppm
	SOx	100 ppm
	O_2	4.0 %
	CO_2	10.0 %
	H_2O	10.0 %
	N_2	残
添 加 物	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—
	HCOOH	—
	HCHO	—

表 4 実 験 結 果

温 度 (℃)	添 加 物 (ppm)	NOx 除去率 (%)
250	—	24.0
300	—	26.3
350	—	27.8
350	$\text{OH}_2\text{OH} : 100$	89.0
350	$\text{HOHO} : 100$	88.5
250	$\text{HOOOH} : 70$	63.5
300	$\text{HOOOH} : 70$	84.0
350	$\text{HOOOH} : 70$	89.5

(発明の効果)

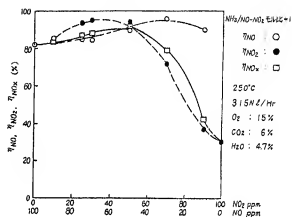
本発明は、上記構成を採用することによつて
 硫酸酸化物の大半が二酸化硫酸として含有する
 排ガス中の硫酸酸化物を、硫酸酸化物の共存の
 有無にかかわらず高い除去率を得ることができ
 た。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は $\text{NO} - \text{NO}_2$ 混合系での脱硝率を示す

ラフである。

第1図



復代理人 内 田 明
復代理人 萩 原 亮 一
復代理人 安 西 博 夫